

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-79781

(43)公開日 平成11年(1999) 3月23日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 3 C 3/068

識別記号

F I
C 0 3 C 3/068

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平9-254307

(22)出願日 平成9年(1997) 9月3日

(71)出願人 000128784

株式会社オハラ

神奈川県相模原市小山1丁目15番30号

(72)発明者 中原 宗雄

神奈川県相模原市小山1丁目15番30号 株

式会社オハラ内

(54)【発明の名称】 光学ガラス

(57)【要約】

【課題】 所定の範囲の光学恒数を有し、熔融性および化学的耐久性が優れ、 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 および Ta_2O_5 のような原料価格の高い成分を含有しない、もしくは、必須成分としない、失透が生じにくい安定な光学ガラスを提供する。

【解決手段】 重量%で、 SiO_2 5~20%、 B_2O_3 35~55%、 Al_2O_3 0.1~10%未満、 La_2O_3 16.5~30%、 CaO 10~30%、 Li_2O 0.1~2%未満、 Na_2O 0~1.9%、 K_2O 0~1.9%、ただし、 R_2O (R_2O は Li_2O 、 Na_2O および K_2O)の合計量0.1~2%未満、 MgO 0~5%、 SrO 0~5%、 BaO 0~15%、 ZnO 0~15%、 TiO_2 0~3%、 ZrO_2 0~5%、 Nb_2O_5 0~5%、 Ta_2O_5 0~5%、 WO_3 0~5%、 Sb_2O_3 0~1%および F_2 0~5%の組成からなることを特徴とする。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】重量%で、 SiO_2 5<~20%、 B_2O_3 35~55%、 Al_2O_3 0.1~10%未満、 La_2O_3 16.5~30%、 CaO 10~30%、 Li_2O 0.1~2%未満、 Na_2O 0~1.9%、 K_2O 0~1.9%、ただし、 R_2O (R_2O は Li_2O 、 Na_2O および K_2O)の合計量0.1~2%未満、 MgO 0~5%、 SrO 0~5%、 BaO 0~15%、 ZnO 0~15%、 TiO_2 0~3%、 ZrO_2 0~5%、 Nb_2O_5 0~5%、 Ta_2O_5 0~5%、 WO_3 0~5%、 Sb_2O_3 0~1%および F_2 0~5%の組成からなることを特徴とする光学ガラス。

【請求項2】請求項1に記載の光学ガラスにおいて、重量%で、 SiO_2 8~15%、 B_2O_3 40~50%、ただし、 $\text{SiO}_2+\text{B}_2\text{O}_3$ 50%以上、 Al_2O_3 0.3~5%、 La_2O_3 18~25%、 CaO 18~25%、 Li_2O 0.1~2%未満、 Na_2O 0~1.9%、 K_2O 0~1.9%、ただし、 R_2O (R_2O は Li_2O 、 Na_2O および K_2O)の合計量0.1~2%未満、 MgO 0~5%、 SrO 0~5%、 BaO 0~10%、 ZnO 0~10%、 ZrO_2 0~5%、 Ta_2O_5 0~5%、 Sb_2O_3 0~0.5%および F_2 0~5%の組成からなり、 TiO_2 、 Nb_2O_5 および WO_3 を含有しないことを特徴とする光学ガラス。

【請求項3】請求項1に記載の光学ガラスにおいて、重量%で、 SiO_2 8~15%、 B_2O_3 40~50%、 Al_2O_3 0.3~5%、 La_2O_3 18~25%、 CaO 18~25%、 Li_2O 0.1~2%未満、 Na_2O 0~1.9%、 K_2O 0~1.9%、ただし、 R_2O (R_2O は Li_2O 、 Na_2O および K_2O)の1種または2種以上の合計量0.1~2%未満、 MgO 0~5%、 SrO 0~5%、 BaO 0~10%、ただし、上記 R_2O と RO (RO は CaO 、 MgO 、 SrO および BaO)との合計量19%以上、 ZnO 0~10%、 ZrO_2 0~5%、 Ta_2O_5 0~5%、 Sb_2O_3 0~0.5%および F_2 0~5%の組成からなり、 TiO_2 、 Nb_2O_5 および WO_3 を含有しないことを特徴とする光学ガラス。

【請求項4】請求項1に記載の光学ガラスにおいて、重量%で、 SiO_2 8~15%、 B_2O_3 40~50%、ただし、 $\text{SiO}_2+\text{B}_2\text{O}_3$ 50%以上、 Al_2O_3 0.3~5%、 La_2O_3 18~25%、 CaO 18~25%、 Li_2O 0.1~2%未満、 Na_2O 0~1.9%、 K_2O 0~1.9%、ただし、 R_2O (R_2O は Li_2O 、 Na_2O および K_2O)の1種または2種以上の合計量0.1~2%未満、 MgO 0~5%、 SrO 0~5%、 BaO 0~10%、ただし、上記 R_2O と RO (RO は CaO 、 MgO 、 SrO および BaO)との合計量19%以上、 ZnO 0~10%

2

ZrO_2 0~5%、 Ta_2O_5 0~5%、 Sb_2O_3 0~0.5%および F_2 0~5%の組成からなり、 TiO_2 、 Nb_2O_5 および WO_3 を含有しないことを特徴とする光学ガラス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、屈折率 (n_d) が1.60~1.68、アッペ数 (ν_d) が55以上の光学恒数を有する光学ガラスに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、前記範囲の光学恒数を有する光学ガラスとして、例えば、 SiO_2 、 B_2O_3 および BaO を基本的成分とするガラスが知られている。この組成系のガラスは、熔融時の安定性に優れているものの化学的耐久性が非常に劣っており、ガラスの研磨および洗浄工程や、レンズとしての長期間にわたる使用過程において、ガラス表面にヤケや風化作用による侵蝕が生じやすく、上記従来のガラスの加工および使用に際しては特別な注意を要した。また、上記従来のガラスは、 BaO 成分を比較的多量に含有しているため比重が大きくなる傾向があり、さらに、調合原料を熔融する際に SiO_2 成分が融液表面に分離しやすく、均質なガラスが得にくいという問題点がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記従来技術に見られる諸欠点を解消し、前記所定の範囲の光学恒数を有し、熔融性および化学的耐久性が優れ、 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 および Ta_2O_5 のような原料価格の高い成分を含有しない、もしくは、必須成分としない、失透が生じにくい安定な光学ガラスを提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記課題を解決するために鋭意試験研究を重ねた結果、特定組成範囲の SiO_2 - B_2O_3 - CaO - La_2O_3 系ガラスに、 Al_2O_3 および Li_2O を必須成分として添加することによって、前記目的を達成し得ることを見いだし本発明をなすに至った。

【0005】すなわち、前記目的を達成するための本発明の光学ガラスは、請求項1に記載のとおり、重量%で、 SiO_2 5<~20%、 B_2O_3 35~55%、 Al_2O_3 0.1~10%未満、 La_2O_3 16.5~30%、 CaO 10~30%、 Li_2O 0.1~2%未満、 Na_2O 0~1.9%、 K_2O 0~1.9%、ただし、 R_2O (R_2O は Li_2O 、 Na_2O および K_2O)の合計量0.1~2%未満、 MgO 0~5%、 SrO 0~5%、 BaO 0~15%、 ZnO 0~15%、 TiO_2 0~3%、 ZrO_2 0~5%、 Nb_2O_5 0~5%、 Ta_2O_5 0~5%、 WO_3 0~5%、 Sb_2O_3 0~1%および F_2 0~5%の組成からなることを特徴とする。

【0006】また、本発明の光学ガラスの好ましい態様は、請求項2に記載のとおり、重量%で、 SiO_2 8~15%、 B_2O_3 40~50%、ただし、 $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ 50%以上、 Al_2O_3 0.3~5%、 La_2O_3 18~25%、 CaO 18~25%、 Li_2O 0.1~2%未満、 Na_2O 0~2%未満、 K_2O 0~2%未満、ただし、 R_2O (R_2O は Li_2O 、 Na_2O および K_2O)の合計量0.1~2%未満、 MgO 0~5%、 SrO 0~5%、 BaO 0~10%、 ZnO 0~10%、 ZrO_2 0~5%、 Ta_2O_5 0~5%、 Sb_2O_3 0~0.5%および F_2 0~5%の組成からなり、 TiO_2 、 Nb_2O_5 および WO_3 を含有しないことを特徴とする。

【0007】また、本発明の光学ガラスの好ましい態様は、請求項3に記載のとおり、重量%で、 SiO_2 8~15%、 B_2O_3 40~50%、 Al_2O_3 0.3~5%、 La_2O_3 18~25%、 CaO 18~25%、 Li_2O 0.1~2%未満、 Na_2O 0~2%未満、 K_2O 0~2%未満、ただし、 R_2O (R_2O は Li_2O 、 Na_2O および K_2O)の1種または2種以上の合計量0.1~2%未満、 MgO 0~5%、 SrO 0~5%、 BaO 0~10%、ただし、上記 R_2O と RO (RO は CaO 、 MgO 、 SrO および BaO)との合計量19%以上、 ZnO 0~10%、 ZrO_2 0~5%、 Ta_2O_5 0~5%、 Sb_2O_3 0~0.5%および F_2 0~5%の組成からなり、 TiO_2 、 Nb_2O_5 および WO_3 を含有しないところにある。

【0008】また、本発明の光学ガラスの特に好ましい態様は、請求項4に記載のとおり、重量%で、 SiO_2 8~15%、 B_2O_3 40~50%、ただし、 $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ 50%以上、 Al_2O_3 0.3~5%、 La_2O_3 18~25%、 CaO 18~25%、 Li_2O 0.1~2%未満、 Na_2O 0~2%未満、 K_2O 0~2%未満、ただし、 R_2O (R_2O は Li_2O 、 Na_2O および K_2O)の1種または2種以上の合計量0.1~2%未満、 MgO 0~5%、 SrO 0~5%、 BaO 0~10%、ただし、上記 R_2O と RO (RO は CaO 、 MgO 、 SrO および BaO)との合計量19%以上、 ZnO 0~10%、 ZrO_2 0~5%、 Ta_2O_5 0~5%、 Sb_2O_3 0~0.5%および F_2 0~5%の組成からなり、 TiO_2 、 Nb_2O_5 および WO_3 を含有しないことを特徴とする。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の光学ガラスにおいて、各成分を前記組成範囲に限定した理由を以下に述べる。 SiO_2 および B_2O_3 成分は、ガラス形成酸化物であり、本発明において、ガラス化範囲を広くし、かつ、ガラスに適度な粘度を持たせるのに有効である。 SiO_2 成分

は、その量が5%以下では上記効果が不十分であり、20%を超えると混合原料の溶融性が悪くなり、未溶融物を生じやすくなる。また、 B_2O_3 成分は、その量が35%未満の場合および55%を超える場合、所望の屈折率のガラスを得にくくなる。特に均質性の良いガラスを得るためには、 SiO_2 成分の量を8~15%、 B_2O_3 成分の量を40~50%とすることが好ましい。さらに、一段と安定なガラスを得るためには、 SiO_2 成分および B_2O_3 成分の合計量を50%以上とすることがより好ましい。

【0010】 Al_2O_3 成分は、ガラスの化学的耐久性の向上や粘度の調整、および失透に対する安定化に効果がある。しかし、その量が0.1%未満では、上記効果が十分でなく、また、10%以上になると、かえって失透性が增大し好ましくない。より好ましい量は0.3~5%である。

【0011】 La_2O_3 成分は、ガラスの化学的耐久性および耐失透性を向上させるとともに、分散をあまり大きくすることなしに屈折率を高め、高屈折率を有する安定なガラスを得るのに有効な成分である。その量が16.5%未満であるとガラスの化学的耐久性や耐失透性が不十分であり、また30%を超えると所望の屈折率が得られなくなる。所望の光学恒数を有し、かつ、失透のない均質なガラスを得るには、 La_2O_3 成分の量が18~25%の範囲であることがより好ましい。

【0012】 CaO 成分は、ガラスの化学的耐久性、耐失透性およびガラス原料の溶融性を向上するのに効果がある。 CaO 成分の量が10%未満では上記効果が十分でなく、また、所望の光学恒数を得がたい。また、その量が30%を超えるとかえって失透化傾向が増大し好ましくない。 CaO 成分のより好ましい量は18~25%である。

【0013】 Li_2O 成分は、ガラス原料の溶融を促進するのに有効である。上記効果を得るためには、その量は0.1~2%未満で十分であり、2%以上では、ガラス中に結晶が析出する傾向が増大するので好ましくない。また、 Li_2O 成分の一部を Na_2O および K_2O 成分の一方または両方で置き換えることが可能である。

【0014】 MgO 、 SrO 、 BaO および ZnO の各成分は、ガラスの屈折率やアッペ数の調整、ガラス原料の溶融性の向上および耐失透性の改善のために有効であり、 MgO および SrO 成分をそれぞれ5%まで、また、 BaO および ZnO 成分をそれぞれ15%まで加えることができる。なお、 BaO および ZnO 成分の量は、それぞれ10%までとすることが、より好ましい。さらに、 R_2O 成分 (R_2O は Li_2O 、 Na_2O および K_2O)と RO 成分 (RO は CaO 、 MgO 、 SrO および BaO)との合計量は、19%以上とすることが、より好ましい。

【0015】本発明のガラスには、屈折率やアッペ数の

調整またはガラスの安定性向上のために、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 および WO_3 の各成分を任意に添加し得るが、それらの量は、 TiO_2 成分は3%まで、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 および WO_3 の各成分は、それぞれ5%までで十分である。しかし、 TiO_2 、 Nb_2O_5 および WO_3 成分は、短波長側におけるガラスの光線透過率を低くする傾向があるので、これらの成分を含有しないほうがより好ましい。

【0016】 Sb_2O_3 成分は、ガラス溶融の際の澄清剤として任意に添加し得るが、その量は1%以下で十分であり、より適当な量は0.5%以下である。また、本発*

*明のガラスには、上記金属酸化物の各金属元素の弗化物を1種または2種以上添加してもよい。その量はF₂として5%までである。

【0017】

【実施例】次に、本発明にかかる光学ガラスの好適な実施例(No. 1~No. 21)をこれらのガラスの屈折率(nd)およびアッペ数(vd)とともに表1および表2に示す。

【0018】

【表1】

(重量%)

No.	実施例										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO_2	10.50	8.00	12.00	9.00	11.00	15.00	11.30	9.20	12.00	12.60	11.50
B_2O_3	41.50	43.00	40.00	48.10	46.60	41.40	41.30	50.00	45.40	45.30	45.00
Al_2O_3	0.50	1.00	0.40	1.70	1.20	3.30	0.60	0.30	3.50	4.00	5.00
La_2O_3	23.98	24.00	23.30	22.15	19.70	18.50	25.00	18.00	19.30	18.00	13.25
CaO	23.00	22.90	19.60	18.41	21.25	20.30	20.90	22.10	19.30	18.00	21.50
Li_2O	0.50	1.00	1.30	0.10	0.20	1.30	0.80	0.30	0.40	1.80	1.00
BaO			3.20	0.50							
ZrO_2											2.50
Sb_2O_3	0.02	0.10	0.20	0.04	0.05	0.20	0.10	0.10	0.10	0.30	0.25
nd	1.6612	1.6635	1.6607	1.6426	1.6400	1.6321	1.6606	1.6389	1.6325	1.6266	1.6252
vd	58.1	57.9	58.0	60.2	60.1	59.2	58.1	61.0	60.3	60.8	59.0

【0019】

※ ※【表2】

(重量%)

No.	実施例									
	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
SiO ₂	11.00	11.30	11.30	9.30	8.70	8.50	8.40	14.00	14.00	11.00
B ₂ O ₃	42.00	42.30	42.30	41.70	41.30	45.50	45.50	41.10	41.10	42.00
Al ₂ O ₃	1.50	0.80	0.80	0.20	0.50	0.50	0.50	3.20	3.20	1.50
La ₂ O ₃	19.60	21.30	21.00	20.00	20.30	20.70	20.50	19.00	19.00	19.60
CaO	25.00	18.50	19.00	18.60	18.60	19.20	19.50	21.00	21.00	20.00
MgO		5.00								
SrO			5.00							
BaO				10.00						
ZnO					10.00					
Li ₂ O	0.40	0.50	0.40	0.20	0.50	0.40	0.50	0.30	0.30	0.40
Na ₂ O								1.00		
K ₂ O									1.00	
ZrO ₂						5.00				
Ta ₂ O ₅							5.00			
Sb ₂ O ₃	0.50	0.30	0.20	0.10	0.20	0.20	0.10	0.40	0.40	0.50
CaF ₂										5.00
(F ₂)										(2.43)
nd	1.6507	1.6499	1.6505	1.6617	1.6608	1.6618	1.6611	1.6341	1.6341	1.6304
vd	58.3	59.2	59.2	58.4	57.4	57.6	58.0	58.7	58.8	60.0

【0020】上記表1および表2の実施例の光学ガラスは、いずれも、溶解性に優れ、泡や脈理のない均質なガラスが得ることができ、失透に対する安定性も優れている。また、前記従来の SiO_2 、 B_2O_3 および BaO を基本成分とするガラスと比較し、化学的耐久性が優れ、比重が小さい。本発明にかかる上記実施例の光学ガラスは、酸化物、炭酸塩、水酸化物、硝酸塩及び弗化物等の通常の光学ガラス原料を秤量混合し、白金ルツボ等を用いて、約1200℃から1400℃で約2から4時間、溶融、澄清、攪拌した後、予熱した金型等に鑄込み、徐★50

★冷することにより、容易に製造することができる。

【0021】

【発明の効果】以上述べたとおり、本発明の光学ガラスは、特定組成範囲の SiO_2 - B_2O_3 - CaO - La_2O_3 系ガラスに、 Al_2O_3 および Li_2O を必須成分として添加したガラスであり、屈折率(nd)が1.60~1.68、アッペ数(vd)が55以上の範囲の光学恒数を有し、溶解性および化学的耐久性が優れ、失透が生じにくい安定かつ均質な光学ガラスを得ることができ、さらに本発明の光学ガラスは、原料価格の高い Y_2

(5)

特開平11-79781

7

8

O₃およびGd₂O₃成分を含有せず、Ta₂O₅成分を必須成分としておらず、安価に製造し得るという点におい

ても有用である。